

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-075399

(43)Date of publication of application : 15.03.2002

(51)Int.Cl. H01M 8/02
H01M 8/10

(21)Application number.: 2000-260559

(71)Applicant : HITACHI LTD
HITACHI METALS LTD

(22)Date of filing : 30.08.2000

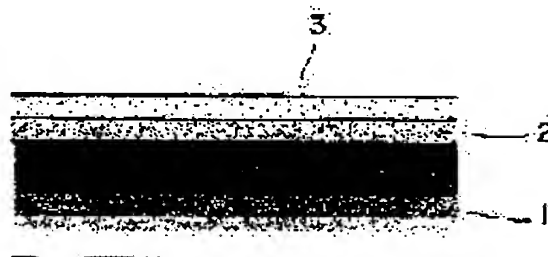
(72)Inventor : YAMAUCHI HIROSHI
SAITO YUKIO
YAMAGA MASASHI
KONO KAZUSHIGE
HIGASHIYAMA KAZUHISA
YOSHIKAWA MASANORI
ARAI MASAHIKO
DOI HIROYUKI
AONO YASUHIITO
KAMO YUICHI
UEHARA TOSHIHIRO
CHIBA YOSHITAKA
ICHIHASHI TAKESHI
ONO TAKEHIRO
MURATA HIDEO

(54) SEPARATOR FOR SOLID POLYMER ELECTROLYTE FUEL CELL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a low-cost, highly durable, and highly anti-corrosive metal separator for solid polymer electrolyte fuel cell by forming an additive element concentrated layer on the surface of an iron based alloy containing an anti-corro sive element, oxidizing it, and forming an anti-corrosive layer.

SOLUTION: This metal separator with improve anti-corrosivity is so formed that the surface of a base metal 1 composed of the iron-based alloy containing at least one kind out of chromium, nickel, titanium, niobium, aluminum and silicon is etched to form the concentration layer 2 having concentrated additive element concentration in the vicinity of the surface. The formation of the additive element concentrated layer can bring out higher anti-corrosivity than the original anti-corrosivity of the base metal with less quantity of the additive element.



1...基材
2...濃縮層
3...不動膜皮膜層

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-75399

(P2002-75399A)

(43) 公開日 平成14年3月15日 (2002.3.15)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

データベース(参考)

H 0 1 M 8/02

H 0 1 M 8/02

B 5 H 0 2 6

8/10

8/10

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2000-260559 (P2000-260559)

(22) 出願日 平成12年8月30日 (2000.8.30)

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(71) 出願人 000005083

日立金属株式会社

東京都港区芝浦一丁目2番1号

(72) 発明者 山内 博史

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株

式会社日立製作所日立研究所内

(74) 代理人 100098017

弁理士 吉岡 宏嗣

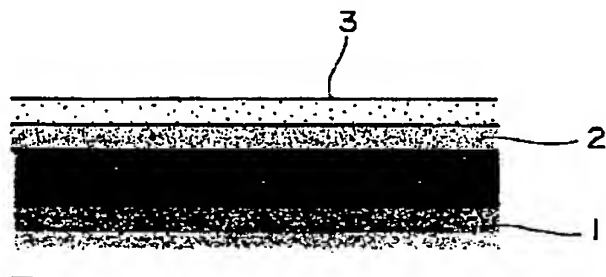
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体高分子電解質型燃料電池用セパレータ

(57) 【要約】

【課題】 耐食元素を含む鉄基合金の表面に添加元素濃縮層を形成し、酸化処理して耐食層をつくり、低コストで、かつ高耐久性、高耐食性の固体高分子電解質型燃料電池用金属製セパレータ材を提供する。

【解決手段】 クロム、ニッケル、チタン、ニオブ、アルミニウム、ケイ素等のうち、いずれか少なくとも1種類を含む鉄基合金からなる母材1の表層をエッチング処理して、表面近傍における添加元素の濃度を濃縮させた濃縮層2を形成し、耐食性の向上を図った金属セパレータを構成する。本発明によれば、添加元素の濃縮層を形成することにより、少ない添加元素量で、母材が本来持っている耐食性よりさらなる耐食性を引き出すことができる。



1...母相

2...濃縮層

3...不動態皮膜層

【特許請求の範囲】

【請求項1】 添加元素を含む鉄基の合金の表面をエッチングすることにより、前記添加元素の濃度の増加した濃縮層が表層に形成されてなる固体高分子電解質型燃料電池用セパレータ。

【請求項2】 固体高分子電解質型燃料電池の燃料ガスおよび酸化剤ガスの流路を形成するとともに、集電機能を有する合金で構成されたセパレータにおいて、前記合金は添加元素を含む鉄基の合金で形成され、前記合金の表面をエッチングすることにより、表面近傍における添加元素の濃度が増加していることを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池用セパレータ。

【請求項3】 固体高分子電解質型燃料電池の燃料ガスおよび酸化剤ガスの流路を形成するとともに、集電機能を有する合金で構成されたセパレータにおいて、前記合金は添加元素を含む鉄基の合金で形成され、前記合金表面の酸化皮膜が、前記添加元素の化合物である酸化物、水酸化物、オキシ水酸化物のうちのいずれかまたは複数からなり、かつ、前記酸化皮膜と前記合金の金属界面との金属側の添加元素濃度が、前記添加元素と鉄との混合割合より高い濃度であることを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池用セパレータ。

【請求項4】 請求項1、2または3に記載のセパレータにおいて、前記合金の表面を、酸化、窒化、炭化あるいはホウ化处理し、表面に無機皮膜を形成したことを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池用セパレータ。

【請求項5】 請求項1、2または3に記載のセパレータにおいて、前記添加元素は、前記合金の表面上に生成する酸化皮膜が不純物半導体になるような添加元素であることを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池用セパレータ。

【請求項6】 請求項1、2または3に記載のセパレータにおいて、前記合金の最外表面は、電子伝導性を有する被覆層で被覆されていることを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池用セパレータ。

【請求項7】 請求項1、2または3に記載のセパレータにおいて、前記鉄基合金は、クロム、ニッケル、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、ニオブ、ケイ素のうちの少なくとも一元素が添加されていることを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池用セパレータ。

【請求項8】 請求項1、2または3に記載のセパレータにおいて、前記鉄基合金は、クロムを12wt%以上を含み、かつ、チタン2～5wt%あるいはアルミニウム2～5wt%のうちのいずれか一方もしくは双方を含んで構成されていることを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池用セパレータ。

【請求項9】 請求項1～8に記載の固体高分子電解質型燃料電池用セパレータを用いてなる固体高分子電解質型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は燃料電池用セパレータに係り、特に、固体高分子電解質型の燃料電池に好適なセパレータ材料に関する。

【0002】

【従来の技術】種々ある燃料電池の中で、固体高分子電解質型燃料電池は、高分子からなる膜状の固体電解質が、白金等の触媒が担持されたカーボン電極で挟まれ、さらにこれを、燃料の水素ガスおよび酸化剤ガス（酸素あるいは空気）の流路を形成し、かつ集電作用を有する一対のセパレータで挟持した構造である。これを単セルといい、燃料電池スタックはこの単セルを複数個積層したものである。

【0003】セパレータは、従来から耐食性に優れた人造黒鉛などが使用されていたが、最近になり、コスト低減の観点から、セパレータ材料として金属を使用する方法も開発されてきている。

【0004】しかし、金属材料として、鉄基あるいはニッケル基、アルミニウムなどの実用金属を採用すると、電池の運転時間の経過とともに、電極界面で発生するプロトンにより、セパレータが腐食される。

【0005】さらには、腐食によって生成する金属イオンが電解質膜のイオン交換基に固定され、これがプロトンの通り道を閉塞させるため、膜抵抗が上昇し、電池性能が劣化することがある。

【0006】金属セパレータは低コスト化の手法として期待できるが、金属を使用するためには腐食を抑える必要がある。これを防止するための多くの金属表面処理方法が発明されている。ただし、ここであげる表面処理方法は、セパレータが集電材としてのほたらきも併せ持つので、表面処理後も導電性を保持する必要がある。

【0007】特開平05-182679号公報に記載の技術は、耐食性の劣る基板金属上に、耐食性があり、かつ導電性を有する金属をコートする方法である。特開平08-222237号公報に記載の技術は、金属材料の表裏面に電気伝導性材料をコートし耐食性を向上させる方法である。

【0008】特に、めっきを用いた例として、特開2000-036309号公報、特開2000-100452号公報、特開2000-106197号公報、特開平10-228914号公報、特開平11-126621号公報、特開平11-126622号公報、特開平11-162478号公報などがある。

【0009】また、同じ目的で、炭素あるいは炭素塗料を塗布し、耐食性を向上させる例として、特開平05-310471号公報、特開平07-272731号公報、特開平10-255823号公報、特開平10-255823号公報、特開平11-121018号公報、特開平11-144744号公報、特開平11-345618号公報、特開平11-345618号公報などが

ある。

【0010】また、表面被覆材が酸化物導電体の場合、特開平07-153470号公報、特開平07-201340号公報、特開平07-296827号公報、特開平11-273693号公報などの例がある。

【0011】このほか、セラミクスなどを被覆した例として、特開平08-203544号公報、特開平10-074527号公報、特開平11-126620号公報、特開平11-162479号公報、特開平11-260382号公報、特開平11-260383号公報などがあり、また、樹脂などを被覆した特開平11-129396号公報、特開平11-268075号公報などの例がある。

【0012】そして、これら各公報に記載された発明はいずれも、金属基板を防食するための発明である。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】上述した各種金属表面処理では、十分な耐食性や耐久性に乏しいことがある。自動車用燃料電池など、一般的な寿命までの実質運転時間が5000時間たらずの対象に使用される場合は十分な方法もあるが、分散電源など、比較的長期にわたり、連続的に使用される燃料電池では数万時間の耐久力が要求される。

【0014】これに加え、コストを低減することが燃料電池を普及させる上で必要不可欠であることを考えると、低コストの基板材料、低コストの表面処理法で、数万時間の耐久力を有するセパレータを開発する必要がある。

【0015】本発明の課題は、鉄基合金の表面をエッチングする手段を用いて、金属表面における添加元素濃度を増加させて耐食性を付与する。さらには、酸化、窒化、炭化あるいはホウ化して表面の不動態皮膜の耐酸性能力を強固にし、一層の耐食性を与えることである。

【0016】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明では、固体高分子電解質型燃料電池のセパレータに鉄基合金を採用し、その表層に添加元素の濃縮層を形成した。これによって、耐食性の向上したセパレータおよび固体高分子電解質型燃料電池が得られる。以下、その手段のいくつかの態様を述べる。

【0017】第1の態様として、固体高分子電解質型燃料電池の燃料ガス、酸化剤ガス（酸素あるいは空気）の流路形成ならびに集電機能の役割を果たすセパレータにおいて、セパレータは鉄基の合金とする。この合金をセパレータの形状に加工した後、エッチングする。これによって、セパレータ表面近傍の鉄が選択的に溶解し、表面における添加した元素の濃度が増加し、耐食性の向上が期待される。

【0018】第2の態様として、固体高分子電解質型燃料電池の燃料ガス、酸化剤ガスの流路形成ならびに集電

機能の役割を果たすセパレータにおいて、セパレータは鉄基の合金であり、セパレータ表面の酸化皮膜が、添加元素で形成する酸化皮膜、水酸化物皮膜、オキシ水酸化物皮膜で形成され、かつ、前記皮膜と金属界面の金属側における添加元素の濃度が、鉄と添加元素の混合割合より高い濃度にする。

【0019】第3の態様として、上記セパレータを、さらに酸化、窒化、炭化あるいはホウ化処理のうちの少なくともいずれか一つの方法により、セパレータ表面に無機皮膜を形成させる。これによって環境と材料を隔てる障壁が厚くなるので、さらなる耐食性の向上が図られる。

【0020】第4の態様として、上記鉄基の合金に、該合金上に生成する酸化皮膜を不純物半導体とするための添加元素を加える。これによって電子伝導性を有する酸化皮膜が得られるので、耐食性と導電性を維持できる。

【0021】第5の態様として、上記燃料電池用のセパレータの最外表面を、電子伝導性を有する被覆層で被覆することにより、セパレータの地下金属層を腐食から保護するようにした。

【0022】第6の態様として、上記鉄基の合金が、クロム、ニッケル、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、ニオブ、タングステン、ケイ素のうち、少なくとも一元素を添加する。

【0023】第7の態様として、上記合金の成分が、クロム12wt%以上で、かつ、チタン2～5wt%あるいはアルミニウム2～5wt%のうち何れか少なくとも一元素か、あるいは前記元素の組み合わせで構成される鉄基合金とする。

【0024】以下、本発明の作用を説明する。燃料電池は、水素ガスと酸化剤ガス（酸素あるいは空気）を、それぞれ別個の電極で酸化反応および還元反応させ、そのときの電極間で生じる起電力を利用した電池である。

【0025】ここで、水素ガス側の電極を水素極、酸化剤ガス側電極を酸素極と呼ぶことにする。これらの電極は、一般に水素過電圧ならびに酸素過電圧の小さい白金などの、触媒作用のある金属で構成されている。固体高分子電解質型燃料電池では、水素極ならびに酸素極は、カーボンに微粒子の白金を担持させたものが使われる。

【0026】また、両電極は電子伝導性はないがイオン伝導性を有するイオン交換樹脂からなる高分子膜を介して挟持されている。イオン伝導性部分に固体の高分子を利用しているところに、固体高分子電解質型燃料電池の特徴がある。

【0027】セパレータは水素ガスや酸素ガスの流路の役割ならびに電池反応で生じる電流を流すはたらきを有している。従来は、セパレータは黒鉛系の材料が用いられてきたが、コストの点を考えると金属を利用することが有利である。

10

20

30

40

50

【0028】一方、実用金属は腐食されやすいという短所を有する。燃料である水素分子が酸化されるとプロトンとなる。セパレータと電極が接触する界面では、このプロトン濃度が極度に高くなっていると考えられ、水素発生型の腐食反応が進行し、セパレータが腐食する懸念がある。

【0029】金属の短所は腐食することだけでなく、腐食生成物である金属イオンが、高分子電解質膜へ移動し、イオン交換基に捕捉されることにもある。イオン交換樹脂におけるイオン交換のされやすさは選択係数で表され、イオン半径が大きいほど、また、イオン価数が大きいほどイオン交換樹脂の交換基と結合する力が強い傾向がある。

【0030】つまり、イオン交換基はプロトンより金属イオンの方と強く結合する性質を有している。したがって、本来、プロトンが通るべき道が、金属イオンによって塞がれてしまい、プロトン伝導性が低下することになる。この結果、腐食の進行とともに、膜の電気抵抗が上昇し、電流が通れなくなるおそれがある。

【0031】このように、金属をセパレータとして使用するためには、腐食を抑えることが必要不可欠である。白金などに代表される貴金属は、非酸化性環境であれば耐酸性に優れているが、ステンレス鋼など、従来の実用金属材料は耐酸性に劣る。

【0032】通常、耐硫酸、耐塩酸用の実用材料として、高ニッケル-高クロムステンレス鋼やニッケル基クロム-モリブデン合金などの、優れた金属材料が存在するが、若干のイオン溶出を伴う。さらには、燃料電池の場合、セパレータが電極と電気的に接触しているため、セパレータが分極された状態で使用されることに注意する必要がある。

【0033】ステンレス鋼、特に高クロム-高ニッケル鋼では、過不動態域での耐食性に著しく劣り、場合によっては不動態化している炭素鋼より悪い場合がある。これは、この合金中に含まれているニッケルやクロムが、酸素発生反応の電位より比較的低い電位域でイオンとして溶出するためである。

【0034】つまり、実際の使用電位域におけるイオン溶出量が、甚だ大きいという欠点を有する。前述したように、ニッケル（2価または3価）イオン、クロム（クロム酸として6価）イオンは、共にイオン半径、価数が大きい膜におけるプロトン通過の妨害作用が大きくなると予想される。

【0035】水素極側でも同様の現象が懸念される。水素極側の電位領域が、ちょうどステンレス鋼の活性態域に一致するため、金属イオンの溶出量が大きくなる。ただし、鋼種によって、活性態最大電流密度は過不動態電流密度より小さいこともあるので、活性溶解の影響は小さくできる可能性がある。

【0036】以上、ステンレス鋼を一例に実用合金の間

題点を述べたが、ステンレス鋼より耐酸性に極めて優れるニッケル基-クロム-モリブデン合金なども同じような傾向を示す。これに対し、チタン、ジルコニウム、ニオブは、pH1程度の硫酸水溶液では完全に耐食である。

【0037】ただし、チタンの価格は、ステンレス鋼として最も一般的なSUS304より一桁程度高く、ニッケル基-クロム-モリブデン合金にいたっては、チタンの2倍ほどの価格であり、コスト低減の観点からは、これらの材料を選定するには困難が伴う。

【0038】コストを考慮すると、鉄鋼材料を主眼に据えることが肝要であり、本発明においては、鉄基合金の表面処理を特徴的に行なうことにより、セパレータの耐食性を向上させたものである。

【0039】前述した第1の態様では、たとえば耐硫酸性に優れるチタン、ニオブ、ジルコニウム、アルミニウム、クロム、ニッケル、シリコンなどの添加元素のうち、少なくとも一種類を含ませた鉄基の合金とする。

【0040】これらの添加元素の中で、鉄の耐食性を向上できる元素はクロムで、これが12wt%以上含むと耐食性が著しく改善される。チタン、ニオブ、ジルコニウムやアルミニウムの場合、10wt%程度まで添加量を増加させれば、耐食性の向上が期待できるが、これと引き換えに、硬く、脆くなり、加工性が甚だしくなる。実用的な添加量は元素により異なるが、概略3wt%前後である。

【0041】このままの添加量では耐食性の向上が期待できないので、次に、数wt%の前記元素を含む鉄鋼を、化学エッチングあるいは電解研磨等のエッチング手段を用いて、表面を穏やかに処理する。

【0042】これによって耐食性に劣る鉄が優先的に溶解し、結果として、添加元素が表面に濃縮した層が形成される。これによって高価な元素を少ない添加量で耐食性の改善を図ることが可能となる。

【0043】そのほかの添加元素として、ニッケルは、機械加工性に優れるオーステナイトを形成するために重要なはたらきを有する。適当量添加することにより、オーステナイト相とすることができる。

【0044】また、シリコンは、耐食性には直接寄与しないが、以下の態様で述べるように、合金を酸化して耐食性酸化皮膜を形成する際、鉄-クロム主体の酸化皮膜成長を抑制し、耐食性に優れた皮膜形成を助けるはたらきを有している。

【0045】第2の態様では、第1の態様で説明したような、添加元素を加えた鉄基合金において、その表面近傍に添加元素の濃縮層を形成させる。耐食性に優れる添加元素が表面に濃縮しているため、合金表面に生成する酸化皮膜（不動態皮膜）は、前記添加元素で形成する酸化物、水酸化物、オキシ水酸化物のいずれか、あるいは組み合わせで形成され、一層の耐食性を付与できる。

10

20

30

40

50

【0046】これは、金属母材／濃縮層／酸化皮膜（不動態皮膜）層の3層で形成され、濃縮層における添加元素濃度は、鉄と添加元素の混合割合から計算される濃度より高くすることで達成される。

【0047】第3の態様では、第1および第2の態様の金属材料を、酸化、窒化、炭化あるいはホウ化処理するものである。これらいずれかの処理によって、表面には厚い無機皮膜層が形成されるため、金属母材と環境とを隔てる障壁が強くなり、より一層の耐食性を与えることができる。

【0048】研磨直後など、新生面の皮膜は数原子層の厚さしかないが、前記処理によってミクロンオーダーまで皮膜を成長させることができる。その結果、腐食性イオンが金属母材に達するのを妨げるはたらきが増大する。窒化物や炭化物を形成させた場合、その多くは電子伝導性に優れるのものが多く、優れた集電機能を併せて待つことができる。

【0049】第4の態様では、第1および第2の態様で形成した皮膜の電子伝導性を向上させるために、鉄基合金へ不純物半導体を形成できる元素を添加する。たとえば、鉄-チタン合金を酸化処理すると、二酸化チタンを主とする皮膜が合金表面に形成されるが、この皮膜は半導体であるため、電子伝導性に劣る場合がある。

【0050】前記合金に、たとえばニオブを添加すると、酸化チタン-酸化ニオブの複合酸化皮膜が形成し、n型の不純物半導体になると考えられる。これによって電子伝導性を高めることができる。

【0051】第5の態様は、第1～第4の態様で述べた金属を、さらに電子伝導性を有する被覆層で被覆する。酸化皮膜層を形成しても、必ずしも均一な皮膜が形成されとは限らず、部分的に弱い部分ができることがある。

【0052】つまり、ピンホールやクラック的なものなどが存在することがあり、この部位が腐食起点となるおそれがあるが、電子伝導性を有する被覆層で全体を被覆することにより、集電材としての機能を失わず、かつ、皮膜の弱い部分やピンホール部分を被覆物が塞ぐので、より一層の耐食性向上を期待できる。

【0053】第6の態様は、第1および第2の態様における鉄基の合金が、クロム、ニッケル、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、ニオブ、ケイ素のうち、少なくとも一元素で構成される。これらの元素は鉄に比べると耐硫酸性に優れており、これらの元素を添加することで耐食性が向上する。さらに表面をエッチングして添加元素の濃縮層を形成するので、耐食性の向上を図ることができる。

【0054】第7の態様は、鉄に12wt%以上のクロムを含ませると、耐食性の著しい改善を図ることができる。さらに、この合金にチタン2～5wt%か、あるいはアルミニウム2～5wt%のうちの何れか一方か、あ

るいは両者を添加する。

【0055】チタンは耐硫酸性に優れた金属である。アルミニウムは両性金属なので一般に酸やアルカリに耐食的ではないが、硫酸中では鉄より腐食速度が遅く、かつ、上記第3の態様のように、表面を酸化することによりアルミナの皮膜が成長するので、より耐食性を向上させることができる。

【0056】このほか、炭素、リン、硫黄、酸素など不可避免な不純物元素は、耐食性や機械的特性に影響をおよぼすものの、固体高分子電解質型燃料電池では、他の種類の燃料電池と異なり、低温（80℃前後）で使用される上、特段の強度を必要としないので、ここでは規定しない。

【0057】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を説明する。まず、上記第1の態様における実施例を詳述する。

【0058】最初に、基板材料を製作する。基板材料の原料として、それぞれ純度99.9%～99.99%のクロムを12wt%、チタンを3wt%、ニオブを0.03wt%、残りを鉄とする各金属を、アルゴン雰囲気中でアーク溶解し、合金を造る。これを均質化熱処理し、熱間圧延、冷間圧延を経て板厚2mmとし、再度均質化処理して基板合金とする。

【0059】その後、燃料ガスの流路を形成する機械加工に供し、断面が方形の流路を持つセパレータとする。このほか、プレス成型、あるいは射出成形、鋳造などのほか、流路を形成できる方法であれば、いずれの方法を採用してもよい。

【0060】次に流路溝を形成した基板を化学エッチングする。化学エッチングの方法は、30%硝酸水溶液を50℃まで加熱し、これに1時間程度基板を浸漬する。これによって表面における鉄が優先溶解し、その結果、添加元素であるクロム、チタン、ニオブが濃縮した表面層を形成できる。

【0061】ここで述べた化学エッチングの方法は、一例を示したのみで、合金の組成によって、使用する薬品の種類や、温度、浸漬時間を変更することができる。たとえば、クロムを含有しない鋼は、上述した硝酸溶液中に浸漬すると激しく腐食されてしまい、逆効果となるため、マイルドな条件を選ぶ必要がある。

【0062】無機酸あるいは有機酸などで酸性度の弱い溶液に浸漬したり、鉄と錯イオンを形成しやすいチオシアン酸カリウムなどの塩を添加したり、場合によっては、爆気した塩化ナトリウム水溶液に浸漬して鉄分だけを腐食させ、最後に腐食生成物を塩酸などで除去したりするなど、多くの方法がある。

【0063】逆に、高クロム、高ニッケル鋼では、より厳しい化学エッチング条件を用い、処理時間の短縮を図ることもできる。ここでは化学エッチングを採用した

が、このほかに電解研磨による手法を用いてもよい。いずれにせよ、表面の鉄を優先溶解させる手法であれば、いずれの手法を用いてもよい。

【0064】このように、化学エッチングされた表面は、母相より高い添加元素濃度になっているため、耐食性が向上する。図2は、30℃、pH1.24の硫酸水溶液中(0.05MH₂SO₄)で測定した合金のままの状態(A)と、化学エッチングした状態(B)の分極曲線を示す。

【0065】化学エッチングした基板(B)は、合金のままの状態(A)に比べ、全体的に電流密度が小さくなり、概略1/3~1/2である。化学エッチングにより電流密度が小さくなったということは、耐食性が向上していることを意味する。

【0066】もう一例として、3wt%のシリコンを含む鉄鋼(ケイ素鋼板)を、30℃、10wt%塩化ナトリウム水溶液に24時間浸漬し、その後、希塩酸で表面の腐食生成物を溶解させた。図3は上述した分極曲線と同じ条件で測定した結果である。

【0067】図3において、未処理の材料(A)に比べ、表面処理(B)した方の材料は、若干、電流密度が低くなり、概略1/2である。実際は、処理あるいは未処理とも、電流密度は極めて大きいため、実際のセパレータ材料として使用することは困難であるが、耐食性を全く有していない鉄鋼であっても、化学エッチング処理により耐食性の向上は可能である。

【0068】次に、上記第2の態様における実施例を説明する。例として、第1の態様で示したように、クロムを1.2wt%、チタンを3wt%、ニオブを0.03wt%、残りを鉄とする合金で説明する。

【0069】図1は、本発明のセパレータ材料について、断面を模式的に示した図である。母材1は、クロムを1.2wt%、チタンを3wt%、ニオブを0.03wt%、残りを鉄とする組成で構成されており、母材表面近傍は、鉄が少なくなったチタン、クロム、ニオブの濃縮層2が形成されている。さらにその表面には、これら添加元素の酸化物等で構成されるnmオーダーの極薄皮膜の不動態皮膜層3が生成している。

【0070】ただし、酸化処理の方法やその条件により、必ずしも酸化物のみとは限らず、水酸化物やオキシ水酸化物あるいは金属塩となっていることがあり、これら化学物質を成分とする不動態皮膜層3であっても構わない。

【0071】濃縮層2は、耐食性に優れる添加元素が濃縮しており、また、これら添加元素を主成分とする不動態皮膜層3が形成されているため、母材1そのままの状態のときよりも、耐食性の向上を図ることができる。

【0072】次に、本発明の第3の態様における実施例を説明する。ここで述べる材料は、クロムを1.2wt%、チタンを3wt%、ニオブを0.03wt%、残り

を鉄の合金とし、溝加工後、硝酸水溶液中で化学エッチングするところまでは第1の態様と同じである。

【0073】この合金を、大気を通じている、300℃に加熱した電気炉で24h加熱処理する。これによって、基板金属の表面の酸化皮膜が成長し、μmオーダー前後の皮膜が形成される。この皮膜の成分は、合金中に含まれているチタンおよび鉄からなる酸化物が主である。

【0074】皮膜にはチタンの酸化物である二酸化チタンが含まれているため、耐酸性に優れ、酸化処理することによって母材を保護する能力が向上する。図2の

(C)は酸化処理合金の分極曲線である。自熱電位は未処理(A)のものより高くなり、活性溶解域、過不動態域が消失している。このように酸化処理により、全体的に電流密度を低減することができ、耐食性の向上に寄与する。

【0075】本実施例における酸化処理方法は、空气中で加熱する手法を採ったが、これに限定するものではない。母材表面の皮膜を成長させることが可能な手法であれば、水蒸気加熱、酸素ガス加熱、オゾン処理、熱水浸漬、塩浴、あるいは電気化学的なアノード酸化などの方法を選んでもよい。

【0076】上記で述べた酸化処理のほか、イオン窒化法やガス窒化法などによる表面層の窒化処理、あるいはイオン浸炭法、塩浴浸炭、塩浴浸炭窒化などによる炭化処理、あるいは、ガスボロン化法などによるホウ化処理を選んでもよい。

【0077】特に、上記材料では、表面にチタンが濃縮しているので、これを窒化処理するとTiNが生成し、耐酸性と電子伝導性を兼ね備えた表面層を形成できる。なお、上述した材料は一例であって、本発明は、特にこれらに限定されるものではない。

【0078】第1から第3の態様で述べた皮膜層は金属酸化物等で構成されるため、電子伝導性に乏しいことがある。電気抵抗が大きくなると、燃料電池から取り出したエネルギーの損失をまねくので、電気抵抗を極力低く抑えることが必要である。これを改善するために、第4の態様では、第1の態様から第3の態様で示した合金の表面に生成する皮膜が、n型半導体の性質を有するように添加元素を加えた。

【0079】たとえば、これまで述べてきたクロムを1.2wt%、チタンを3wt%、ニオブを0.03wt%、残りを鉄とする合金では、第1の態様で述べた方法で濃縮層2を形成した後の不動態皮膜層3、あるいは第2の態様で述べたように、さらに酸化処理して皮膜を成長させた皮膜層における組成は、酸化チタンが主成分となるが、酸化チタンはそのままでは電子伝導性に劣るため、これを改善する必要がある。

【0080】前記合金に含まれているニオブは、酸化チタンと複合酸化物を形成し、n型半導体としての性質を付与するため、皮膜層の電気抵抗を下げることができ

11

る。本例では、ニオブをn型半導体を形成するための添加元素として例示したが、特にニオブに限定するものではなく、不純物半導体としての性質を与える元素であればよい。

【0081】また、表面の酸化物皮膜がケイ素の酸化物であれば、アルミニウムやリンなどを添加してもよい。ただし、腐食の観点から考えると、p型半導体はアノード分極により溶解し易くなるため、n型半導体であったほうが好ましい。

【0082】第1および第2の態様で示した金属材料は、耐食性を向上させるために添加元素の濃縮層を形成させたものであり、第3の態様は、さらなる耐食性の改善を図るために、第1および第2の態様の金属材料を酸化処理して不動態皮膜を強制的に成長させ、厚い酸化物皮膜層を形成するか、窒化、炭化あるいはホウ化処理して、母材表面に濃縮した添加元素との間にこれらの化合物層を形成するものである。

【0083】しかし、不均一な皮膜層が形成された場合、皮膜の薄い部分や、ピンホール、クラックが生じていることがあり、この部分直下の金属層が優先的に腐食されることがある。これを防止するために最外層に電気伝導性の被覆層を設けた。図4はその段面構造の模式図を示す。

【0084】図4において、母相1は、クロムを12wt%、チタンを3wt%、ニオブを0.03wt%、残りを鉄とする合金で、化学エッチング処理して添加元素の濃縮層2を表面近傍に形成している。そして、その表面には酸化処理して、不動態皮膜を成長させた添加元素の酸化物層4が形成されている。

【0085】以上は、図1の実施例で述べた手法と同じである。本例では、さらにこの表面に、耐食性に優れた金を電気化学メッキで施し、めっき層5を付与した。めっきした金はクラックやピンホール6を埋めるため、皮膜の弱い部位を保護し、局所的な腐食の進行を抑えることができる。

【0086】ここでは、金メッキにより耐食性の向上を図ったが、カーボン等の導電性フィラーを含む高分子をバインダーとした塗料をはじめ、スパッタ、イオンプレーティング、CPD、PVDなどに代表されるドライブレーティングで金属膜あるいはセラミクス膜を成膜してもよい。

【0087】さらには、溶射、塩浴室化、塩浴酸化などの方法を用いてもよく、導電性を有し、酸化物層4の保護性を向上できる手法であれば、膜の種類および手段は問わない。

【0088】次に、第6の態様における実施例について説明する。図5は、各種純金属の30℃、0.05M硫酸水溶液中における分極曲線を示す。鉄は分極すると電流密度が自然電位から急激に増加し、どの電位域でも活性溶解を続ける。

12

【0089】アルミニウムも同じ挙動を示すが、電流密度は鉄より2桁程度小さい。一方、ニッケルやクロムは活性溶解するが、中位の電位不動態化し、耐食的である。チタン、ニオブ、ジルコニウムは活性溶解せず、どの電位域においても不動態化しており、優れた耐食性を示す。

【0090】したがって、これら元素を鉄に添加することにより、耐食性の向上を得ることができる。さらに本発明では表面をエッチングし、表面に添加元素の濃縮層を形成するので、一層の耐食性改善をはかることができる。

【0091】これまで述べたように、鉄はそのままの状態で使用すると、酸性環境下では不動態を維持できず、無制限に腐食する。しかし、耐酸性のある元素を添加することにより、鉄合金の耐食性が向上できることを述べた。

【0092】クロムが12wt%以上含むだけで、耐食性は格段に向上する。アルミニウムやチタン、ニオブなども耐食金属であるが、鉄に対し、これら金属は全率固溶体を作らないので、添加できる上限が自ずと生じる。

【0093】また、固溶する添加量以下であったとしても、固くなったり、脆くなったりして、金属特有の加工性が失われることがある。したがって、実用的に添加できる量が決まってくる。チタンやニオブでは3wt%前後が実用的な上限値である。これだけの少量の添加量では、大きな耐食性の向上が期待できない。

【0094】そこで、少量の添加量で、耐食性の向上を図るため、本発明では、鉄が腐食しやすいという短所を逆に利用し、比較的穏やかな環境で表面をエッチングし、最表面の鉄を優先溶解させることで耐食性のある添加元素を濃縮させ、耐食性の向上を図った。

【0095】上記第7の態様では、クロム12wt%以上を含み、かつ、チタン2～5wt%あるいはアルミニウム2～5wt%のうちのいずれか少なくとも一元素か、あるいは、これら元素の組み合わせで構成される鉄基合金を選んだ。

【0096】この合金そのものの耐食性は、JISで定められているSUS403やSUS405、SUS410といった13Cr系ステンレス鋼と同等の耐食性であるが、化学エッチングを経て酸化処理すると、耐食性が増加する。

【0097】この方法によると、高価な元素を少ない添加量で耐食性を向上させることができるため、高価な高ニッケル-高クロム-高モリブデン鋼に代表される高耐食ステンレス鋼やニッケル基合金よりコスト面で利点がある。

【0098】

【発明の効果】本発明によれば、燃料電池用セパレータにおいて、鉄基合金の表面をエッチングする手段を用いて、金属表面における添加元素濃度を増加させた濃縮層

により耐食性が付与され、さらには、酸化、窒化、炭化あるいはホウ化して表面の不動態皮膜の耐酸性能力を強固にすることができる。

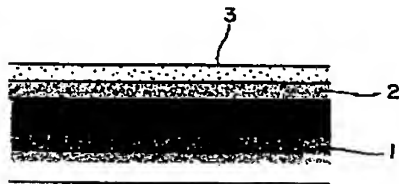
【0099】そのため、少ない添加元素量で、母材が本来持っている耐食性よりさらに向上した耐食性を有する燃料電池用セパレータおよび固体高分子電解質型燃料電池が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第2の態様におけるセパレータ材料の模式的断面図である。

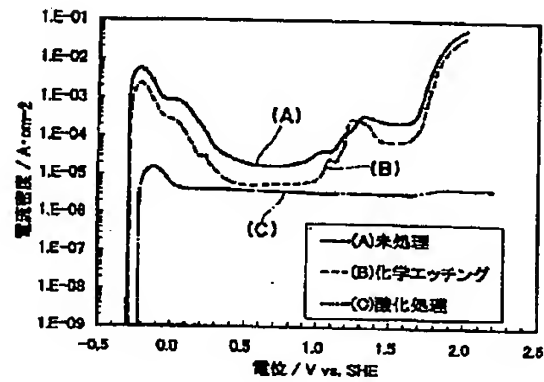
【図2】本発明における作用を示し、硫酸水溶液中で測定した合金のままの状態 (A) と化学エッチングした状態 (B) と酸化処理した状態 (C) を示す分極曲線図である。

【図1】

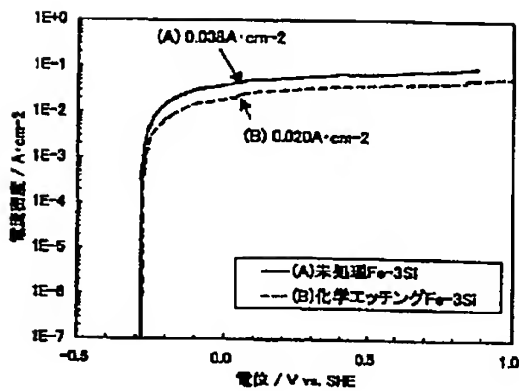


1...母相
2...濃縮層
3...不動態皮膜層

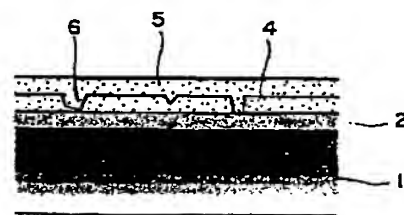
【図2】



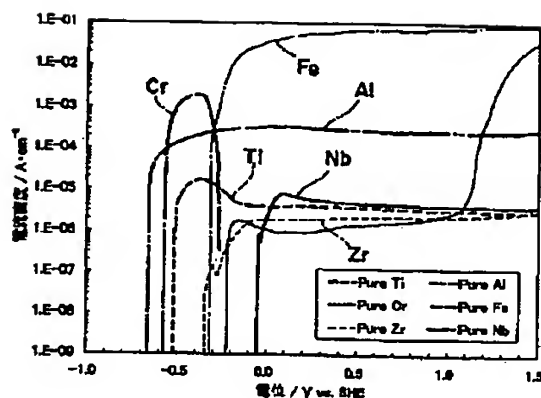
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

- (72)発明者 斉藤 幸雄
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株
式会社日立製作所日立研究所内
- (72)発明者 山賀 賢史
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株
式会社日立製作所日立研究所内
- (72)発明者 河野 一重
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株
式会社日立製作所日立研究所内
- (72)発明者 東山 和寿
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株
式会社日立製作所日立研究所内
- (72)発明者 吉川 正則
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株
式会社日立製作所日立研究所内
- (72)発明者 新井 将彦
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株
式会社日立製作所日立研究所内
- (72)発明者 土井 裕之
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株
式会社日立製作所日立研究所内

- (72)発明者 青野 泰人
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株
式会社日立製作所日立研究所内
- (72)発明者 加茂 友一
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株
式会社日立製作所日立研究所内
- (72)発明者 上原 利弘
島根県安来市安来町2107番地の2 日立金
属株式会社冶金研究所内
- (72)発明者 千葉 芳孝
東京都港区芝浦一丁目2番1号 日立金属
株式会社内
- (72)発明者 市橋 健
島根県安来市安来町2107番地の2 日立金
属株式会社安来工場内
- (72)発明者 大野 丈博
島根県安来市安来町2107番地の2 日立金
属株式会社安来工場内
- (72)発明者 村田 英夫
島根県安来市安来町2107番地の2 日立金
属株式会社冶金研究所内

Fターム(参考) 5H026 AA06 BB10 CC03 EE08 EE11
EE12 HH05